

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08K 5/16

C08G 63/88 C08L 67/02

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00805782.6

[43] 公开日 2002 年 5 月 8 日

[11] 公开号 CN 1348479A

[22] 申请日 2000.3.2 [21] 申请号 00805782.6

[30] 优先权

[32] 1999.3.31 [33] US [31] 60/127,080

[32] 2000.2.17 [33] US [31] 09/505,785

[86] 国际申请 PCT/US00/05604 2000.3.2

[87] 国际公布 WO00/58393 英 2000.10.5

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.28

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·V·库里安

J·C·常

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 低释放性聚合物组合物

[57] 摘要

本发明包括含有 3-羟基丙氧基封端的聚合物的聚合物组合物,其中通过将熔融态下的该聚合物与熔体稳定的、有机含氮稳定化合物例如聚酰胺接触,使该聚合物在加工过程中表现出减少的降解产物释放量。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 一种组合物，它通过将熔融的 3-羟基丙氧基封端的聚合物与有效降低从所述熔融聚合物中释放丙烯醛的量的熔体稳定的、有机含氮稳定化合物接触来制备。

5 2. 一种由具有丙烯醛释放量低的 3-羟基丙氧基封端的聚合物制备聚合物制品的方法，该方法包括：

a) 在熔融状态下，将所述 3-羟基丙氧基封端的聚合物与有效降低从熔融状态下的所述聚合物中释放丙烯醛的量的熔体稳定的、有机含氮稳定化合物接触，且

10 b) 将所述聚合物制备成所述制品。

3. 权利要求 1 的组合物，其中熔体稳定的、有机含氮稳定化合物选自熔体稳定的脂肪族或芳香族伯胺、仲胺和叔胺，脂肪族或芳香族酰胺以及含有上述这些胺或酰胺的聚合物，在该聚合物中，所述胺或酰胺或者作为聚合物侧链或者位于聚合物主链上。

15 4. 权利要求 2 的方法，其中熔体稳定的、有机含氮稳定化合物选自熔体稳定的脂肪族或芳香族伯胺、仲胺和叔胺，脂肪族或芳香族酰胺，以及含有上述这些胺或酰胺的聚合物，在该聚合物中，所述胺或酰胺或者作为聚合物侧链或者位于聚合物主链上。

20 5. 权利要求 3 中的组合物，其中熔体稳定的、有机含氮稳定化合物是含有酰胺官能团的聚合物。

6. 权利要求 1 中的组合物，以所述聚合物的重量为基础，所述稳定化合物的有效含量高达 10wt%。

7. 权利要求 1 中的组合物，其中所述 3-羟基丙氧基封端的聚合物是二羧酸 1,3-丙二醇酯。

## 说明书

## 低释放性聚合物组合物

## 发明领域

5 本发明涉及聚合物组合物，该聚合物组合物具有在加工过程中减少的降解产物释放量。本发明另外涉及用于制备具有低聚合物降解产物释放量的聚合物制品的方法。

## 技术背景

10 3-羟基丙氧基封端的聚合物存在易于发生热降解过程的问题，热降解导致丙烯醛释放，丙烯醛是一种刺激性化学品，为此厂房中对其含量有严格的规定，即，限制其在空气中的含量要小于 0.1ppm [AEL]。

## 发明概述

15 本发明通过提供如下组合物解决了这个问题，该组合物包含 3-羟基丙氧基封端的聚合物，其中该聚合物就丙烯醛释放而言具有改善的稳定性。本发明包含通过将熔融的 3-羟基丙氧基封端的聚合物与有效减少丙烯醛从所述熔融聚合物中释放的量的熔体稳定的、有机含氮的具有稳定作用的化合物接触而制备的组合物。

本发明也包含一种方法，该方法用于由具有低丙烯醛释放量的 3-羟基丙氧基封端的聚合物制备聚合物制品，其中该方法包括：

20 a) 在熔融状态下，将所述 3-羟基丙氧基封端的聚合物与有效量的熔体稳定的、有机含氮稳定化合物接触，以降低在熔融状态下从所述聚合物中丙烯醛的释放量，且

b) 将所述聚合物制成所述制品。

## 发明详述

25 3-羟基丙氧基封端的聚合物，即，有结构为  $-O-CH_2CH_2CH_2OH$  的端基的那些聚合物，当熔融时，易于发生降解过程，导致丙烯醛  $CH_2=CHCHO$  的产生及释放。

30 3-羟基丙氧基封端的聚合物包含由 1,3-丙二醇或其化学等价体制备的那些聚合物。1,3-丙二醇可以通过化学或者生物方法制备。对本说明书而言，术语 3-羟基丙氧基封端的聚合物包括，但不限于二羧酸-1,3-丙二醇酯聚合物，其例子包括：聚对苯二甲酸丙二酯、聚苯二甲酸丙二酯、聚间苯二甲酸丙二酯以及其共混物和共聚物。在 3-羟基丙氧

基封端的聚合物中可使用的其他二羧酸包括 1,4-环己二酸、1,3-环己二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸和 1,12-十二烷二酸。依据本发明用于制备聚合物中采用的合成路线，二羧酸可以作为二羧酸或作为二羧酸的低级二烷基酯被引入到聚合过程中，例如，这些二羧酸的二甲基酯、二乙基酯或二丙基酯类。

与本发明中聚合物一起使用的共聚物通常包括上述提及的任一种二羧酸与除了 1,3-丙二醇外的任一种二醇类，例如，以存在的二醇总摩尔数为基础，这类其他二醇含量最高达 30%摩尔，这些二醇包括乙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丙二醇、二甘醇、三甘醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、以及由二元醇或多元醇与烯化氧的反应产物制备的更长链二元醇和多元醇类。

当本发明中的聚合物被用在共混物中时，共混物聚合物可以由上述所列出的任一种二元酸或二元醇制备获得。一种特别优选的共混物包含聚对苯二甲酸乙二醇酯以及聚对苯二甲酸丙二酯。

这些聚合物具有高分子量，因此具有工业价值。这样的分子量可通过具有特性粘度 (IV) 至少为 0.1dl/g 的聚合物来表征，按照 ASTM D2857.95 规定，通过在毛细管粘度计中测量已知聚合物浓度的溶液的流动时间以及聚合物溶剂的流动时间来确定粘度。

该聚合物可以是均聚物或者含有至少 10%的一种或者多种 3-羟基丙氧基封端的聚合物的共混物或者共聚物。例如一种共混物包含 90%聚对苯二甲酸乙二醇酯和 10%的聚对苯二甲酸丙二酯 - (含最高达 1wt% 聚酰胺聚合物作为稳定化合物)，都属于本发明的规定范围。

与 3-羟基丙氧基封端的聚合物紧密共混的熔体稳定的、有机含氮稳定化合物，选自熔体稳定的伯胺、仲胺和叔胺，或者是脂肪族或者是芳香族；以及脂肪族或芳香族酰胺。也包括含有这些官能团的聚合物，这些官能团或者作为聚合物侧链或者在聚合物主链上，例如，聚酰胺，以及聚酰胺的共聚物和共混物。

当采用聚酰胺时，在链结构方面它们可以是线型的或者是支化的。线型聚酰胺的例子包括：单体聚酰胺 (monomeric polyamide) 如聚己内酰胺、尼龙 6；以及双单体聚酰胺 (bis monomeric polyamide) 如聚己二酰己二胺、尼龙 4,6、尼龙 6,6、尼龙 6,10、尼龙 6,12、尼龙 12,12；

或者它们的共聚物和共混物。也可以采用某些芳香族聚酰胺，例如聚对苯二甲酰对苯二胺和聚间苯二甲酰间苯二胺。可以用三元、四元或多元胺制备聚酰胺，例如也可以使用双六亚甲基三胺或 BHMT。

5 为了减少从 3-羟基丙氧基封端的聚合物中释放出丙烯醛，很有必要的是稳定化合物含氮且在聚合物熔体中是稳定的。优选地，在 3-羟基丙氧基封端的聚合物熔体中，稳定化合物也可以是液态的以与聚合物紧密混合。典型地，该化合物有足够的分子量以能够在熔融的 3-羟基丙氧基封端的聚合物中获得稳定性，在这种情况下，该化合物的液态可以是熔融态。稳定化也不应该向聚合物中引入颜色或引起聚合物颜色变化，如上述的聚酰胺完全具备了所有这些特征，因此是一类优选的稳定化合物。

10 尽管不拟受任何理论的限制，但是据信在熔体稳定的、有机含氮稳定化合物中的氮官能团或者与聚合物链上的 3-羟基丙氧基端基或者聚合物的降解产物相互作用，阻碍或终止产生丙烯醛的降解途径；或者从分子水平上与产生的丙烯醛相互作用，阻碍或阻止释放出丙烯醛。在文献中有很多资料证明了胺类（伯胺、仲胺、叔胺）与醛类发生了生成不同加合物的反应。为了了解胺与醛之间的反应，可参阅 Rec. Chem. Prog., 第 29 卷，第 85-101 页（1968 年）。

20 在本发明组合物中存在的的熔体稳定的、有机含氮稳定化合物的用量规定为能有效减少丙烯醛释放的量。如果以存在的 3-羟基丙氧基封端的聚合物重量为基础，该量通常小于 10wt%。已经证明 1wt% 的量就有效。有效量的范围为约 0.01wt%-约 10wt%。

25 由 3-羟基丙氧基封端的聚合物、共聚物和共混物制备的制品，可以包括纤维（单组分、双组分例如含聚对苯二甲酸乙二醇酯的双组分、或多组分）、单丝、薄膜、铸件和模塑件。这些制品的制造通常要求原料聚合物在制造过程中的某一阶段呈熔融形式，在这一熔融阶段丙烯醛的释放是最普遍的。

30 包含 3-羟基丙氧基封端的聚合物和熔体稳定的、有机含氮稳定化合物的组合物可以这样形成：将片状或粒状形式的 3-羟基丙氧基封端的聚合物与固体形式的熔体稳定的、有机含氮稳定化合物混合形成该组合物。所得的混合物然后被熔融加工，即在挤出机中，形成紧密聚合物混合物。或者，可以将熔体稳定的、有机含氮稳定化合物加入到 3-

羟基丙氧基封端的聚合物的熔融物流中并与之混合。在其中聚酰胺或者共聚酰胺或者聚酰胺共混物可被用作熔体稳定的、有机含氮稳定化合物的情况中，这种物料可以在加工前与 3-羟基丙氧基封端聚合物干混或者作为熔体喂入到 3-羟基丙氧基封端的聚合物熔体中。也可以将  
5 熔体稳定的、有机含氮稳定化合物的含氮官能团的低聚物混合到 3-羟基丙氧基封端的聚合物熔体中。在低聚的或者聚合的含氮稳定化合物存在下可能出现固相的 3-羟基丙氧基封端的低聚物。在所有这些情况中，当 3-羟基丙氧基封端的聚合物以熔融态存在时，3-羟基丙氧基封端的聚合物和稳定化合物彼此接触，用该熔体制备最终制品，例如单  
10 丝、薄膜或者模塑制品，然而在周围的空气中并不伴随存在有害量的丙烯醛。

在后叙实施例中，纺丝试验是在如下纺丝设备中进行的，该设备包括一个调温调湿容器、一套螺杆组件、一套纺丝组件，该组件包含一个 1050 孔的短纤维喷丝板、每小时的生产能力是 39 磅（17.7 千克），  
15 以及聚合物的停留时间为约 5 分钟。在加入每种聚合物组分前，螺杆是关闭的且调温调湿容器是清洁的。启动螺杆之前，每种聚合物组分都要在 160℃ 循环气体中处理 30 分钟。螺杆系统稳定 30 分钟后，所有样品都要取样。对于丙烯醛的测定可以使用 NIOSH 方法中的 NIOSH2532M。

## 20 实施例

### 比较例 1 和 2

聚对苯二甲酸丙二酯聚合物粒料样品，是通过苯二甲酸双 3-羟基丙基酯的缩聚制备的，特性粘度 1.02dl/g，将其加入到温度保持在 274℃ 的熔体纺丝设备中。经 30 分钟纺丝后，在喷丝板下 4 英寸  
25 （10.16cm）和集束前 5 英寸（12.7 cm）处进行空气取样，取样进行 15 分钟（1 升空气/分钟）和 30 分钟。比较例 1 和 2 的结果分别列于表 1 中。

### 实施例 1 和 2

除了投入熔体纺丝组件中的原料是由 99wt% 聚对苯二甲酸丙二酯  
30 （与上述属同一批）和 1wt% 的工业用尼龙 6 聚合物（40RV，含 0.025% 的  $\text{TiO}_2$ ，得自于墨西哥州的 Monterrey, Nylmex）组成的物理混合物外，进行的纺丝过程与比较例 1 相同。实施例 1 和 2 得自 15 分钟和 30

分钟空气样品的数据分别列于表 1 中。

### 实施例 3 和 4

除了投入熔体纺丝组件中的原料是由 95wt%聚对苯二甲酸丙二酯（与上述属同一批）和 5wt%的工业用尼龙 6 聚合物（40RV，含 0.025% 的  $\text{TiO}_2$ ，得自于墨西哥州的 Monterrey, Nylmex）组成的物理混合物外，进行的纺丝过程与比较例 1（和实施例 1）相同。实施例 3 和 4 得自 15 分钟和 30 分钟空气样品的数据分别列于表中。

表 1

实施例 序号	聚合物 温度℃	尼龙6 wt %	样品体积 升*	空气样品	
				丙烯醛 μg	浓度 ppm (μg/g)
比较例 1	274	0	15	4.73	0.14
比较例 2	274	0	30	4.98	0.07
1	274	1	15	<0.50	<0.01
2*	274	1	30	<0.50	<0.01
3	274	5	15	<0.50	<0.01
4	274	5	30	<0.50	<0.01

\*空气采样速度 = 1 升/分钟

这些结果表明，当将聚酰胺加入到聚合物中时，在熔融态下制备 3-羟基丙氧基封端的聚合物过程中，丙烯醛的释放量至少减少了约 10 倍，因此在熔体中存在聚酰胺为的是与 3-羟基丙氧基封端的聚合物接触，这时将不发生丙烯醛释放。当使用其它熔体稳定的含氮稳定化合物代替聚酰胺或添加到聚酰胺中时，也可以得到类似的结果。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**